

UNIVERSITÉ DE PARIS
~~~~~  
ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

---

COMBINAISONS  
DU BISMUTH ET DU BORE  
AVEC CERTAINS PHÉNOLS

---

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme Supérieur  
de Pharmacien de 1<sup>re</sup> Classe

Présentée et soutenue le      Juillet 1900

PAR

**E. RICHARD**

Pharmacien de 1<sup>re</sup> classe, licencié ès-sciences  
Professeur suppléant à l'Ecole de Médecine et de Pharmacie  
de Rouen.

---

|        |                   |            |
|--------|-------------------|------------|
| JURY { | MM, JUNGFLEISCH,  | Président. |
|        | VILLIERS-MORIAMÉ, | Professeur |
|        | MOUREU,           | Agrégé     |

---

**YVETOT**

LÉON LACHÈVRE, IMPRIMEUR-ÉDITEUR  
Rue du Calvaire, 124.

1900







UNIVERSITÉ DE PARIS  
ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

---

**COMBINAISONS**  
DU BISMUTH ET DU BORE  
AVEC CERTAINS PHÉNOLS

---

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme Supérieur  
de Pharmacien de 1<sup>re</sup> Classe

Présentée et soutenue le      Juillet 1900

PAR

**E. RICHARD**

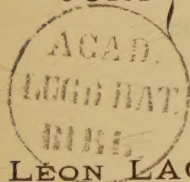
Pharmacien de 1<sup>re</sup> classe, licencié ès-sciences  
Professeur suppléant à l'Ecole de Médecine et de Pharmacie  
de Rouen.

---

JURY

MM, JUNGFLEISCH,  
VILLIERS-MORIAMÉ,  
MOUREU,

Président.  
Professeur  
Agrége



**YVETOT**

LÉON LACHÈVRE, IMPRIMEUR-ÉDITEUR  
Rue du Calvaire, 124.

1900

# PERSONNEL DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

## ADMINISTRATION

MM. L. GUIGNARD, Directeur, Membre de l'Institut, ✱, ☉ I.  
H. MOISSAN, Assesseur, Membre de l'Institut, O ✱, ☉ I.  
E. MADOUË, Secrétaire, ☉ I.

## PROFESSEURS

|                                                   |                            |
|---------------------------------------------------|----------------------------|
| MM. JUNGFLEISCH, ✱, ☉ I . . . . .                 | Chimie organique.          |
| LE ROUX, O ✱, ☉ I . . . . .                       | Physique.                  |
| BOUCHARDAT, ✱, ☉ I . . . . .                      | Hydrologie et Minéralogie. |
| PRUNIER, ☉ I . . . . .                            | Pharmacie chimique.        |
| MOISSAN, Membre de l'Institut, O ✱, ☉ I . . . . . | Chimie minérale.           |
| GUIGNARD, Membre de l'Institut, ✱, ☉ I . . . . .  | Botanique générale.        |
| VILLIERS-MORIAME, ☉ I . . . . .                   | Chimie analytique.         |
| BOURQUELOT, ☉ I . . . . .                         | Pharmacie galénique.       |
| GAUTIER, ☉ A . . . . .                            | Toxicologie.               |
| PERROT, chargé de cours, ☉ A . . . . .            | Cryptogamie.               |
| N . . . . .                                       | Matière médicale.          |
| N . . . . .                                       | Zoologie.                  |

*Directeur et professeur honoraire* : M. CHATIN, Membre de l'Institut, O ✱, ☉ I.  
*Professeurs honoraires* : MM. BERTHELOT, Membre de l'Institut, G C ✱, ☉ I.  
MARCHAND, ☉ I ; RICHE, O ✱, ☉ I.

## AGRÉGÉS EN EXERCICE

|                     |              |
|---------------------|--------------|
| MM. BERTHELOT, ☉ A. | MM. MOUREU.  |
| OUVRARD, ☉ I.       | COUTIERE.    |
| RADAIS, ☉ A.        | GRIMBERT.    |
| LEBEAU, ☉ A.        | PERROT, ☉ A. |

## CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

|                            |                   |
|----------------------------|-------------------|
| MM. GUERBET. . . . .       | Chimie générale.  |
| LEXTREIT, ☉ I . . . . .    | Chimie analytique |
| GUERIN, ☉ A . . . . .      | Micrographie.     |
| QUESNEVILLE, ☉ I . . . . . | Physique.         |
| LUTZ . . . . .             | Microbiologie.    |

*Chef du Laboratoire des examens pratiques* : M. CHASTAING, ☉ I.  
*Bibliothécaire* : M. DORVEAUX, ☉ I.

A

MONSIEUR LE PROFESSEUR JUNGFLEISCH

MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

Hommage reconnaissant



# COMBINAISONS

## DU BISMUTH ET DU BORE

### AVEC CERTAINS PHÉNOLS

---

#### I. — Combinaisons Bismutho-Phénoliques

Le bismuth est défini par ses combinaisons comme un élément trivalent.

A ce titre il s'unit aux acides en se substituant à trois atomes d'hydrogène et donne des sels parfaitement définis.

Les principaux sont le chlorure  $\text{Bi Cl}^3$ , le bromure  $\text{Bi Br}^3$ , le sulfate neutre  $(\text{SO}^4)^3 \text{Bi}^3$ , l'azotate  $(\text{AzO}^3)^3 \text{Bi}$ , le phosphate  $\text{PO}^4 \text{Bi}$ .

Ces sels traités avec les précautions voulues par les alcalis ou par les carbonates alcalins donnent l'hydrate  $\text{Bi}(\text{OH})^3$  ou l'oxyde anhydre  $\text{Bi}^2\text{O}^3$ .

Les combinaisons ci-dessus énoncées et les autres analogues peuvent être appelées normales parce que le bismuth y sature ses trois valences en les substituant à trois atomes d'hydrogène, les sels formés dans ces conditions dérivent de l'hydrate normal  $\text{Bi}(\text{OH})^3$ .

Le bismuth peut former une autre série de combinaisons dans lesquelles une seule de ses valences sera saturée par sa substitution à un atome d'hydrogène, les deux autres étant saturées par la combinaison avec un atome d'oxygène divalent.

Le chlorure  $\text{Bi Cl}^3$  se décompose sous l'influence de l'eau et donne une poudre blanche d'oxychlorure de bismuth  $\text{Bi OCl}$ .

L'azotate  $(\text{Azo}^3)^3 \text{Bi}$  se décompose dans les mêmes conditions, le précipité qui se forme varie dans sa composition avec la proportion d'eau mise en jeu et avec sa température, mais il renferme surtout et lorsqu'on a opéré à froid le composé  $\text{Bi O Azo}^3$ , le sous-nitrate de bismuth des pharmacies.

De même encore le sulfate  $(\text{SO}^4)^3 \text{Bi}^3$  peut fournir un composé plus riche en bismuth  $\text{SO}^4 \text{H Bi O}$ .

Ces différentes combinaisons dont nous pouvons écrire les formules :



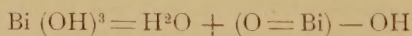
prouvent nettement l'existence d'un composé monovalent  $(\text{O}=\text{Bi})'$  se substituant à un seul atome d'hydrogène acide pour donner des sels différents des sels normaux.

Ce radical  $(\text{O}=\text{Bi})'$  est désigné du nom de bismuthyle et les sels qu'il donne et que nous venons de citer peuvent porter les noms de chlorure de bismuthyle, azotate de bismuthyle, sulfate acide de bismuthyle.

De même qu'aux sels normaux correspond un hydrate normal  $\text{Bi} (\text{OH})^3$ , aux sels de bismuthyle doit correspondre un hydrate  $(\text{O}=\text{Bi})-\text{OH}$ .

Cet hydrate existe, il a été décrit par Lebaigue (Journal de Ph. t. XXXIX) et désigné du nom d'hydrate bismutheux.

Sa préparation qui consiste en une déshydratation de l'hydrate normal par les alcalis prouve qu'il dérive de cet hydrate par perte d'eau :



L'hydrate de bismuthyle possède dans son oxhydrile une fonction basique, les sels désignés plus haut en sont la preuve ; possède-t-il comme son analogue l'hydrate d'antimonyle un caractère acide ?

Les combinaisons dans lesquelles l'hydrate de bismuthyle jouerait le rôle d'acide sont peu connues, mais on connaît de ces combinaisons dans lesquelles l'oxygène serait remplacé par du soufre.

On connaît le sulfo-bismuthite de potassium et le sulfo-bismuthite de sodium.



qui peuvent s'écrire :



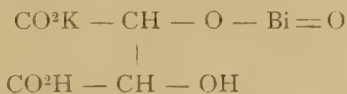
correspondant à des bismuthites inconnus :



(Poggendorf Ann. t C XXXI et CXXXVIII et Bulletin de la Société chimique t. XII et t. XIII).

La fonction acide de l'hydrate de bismuthyle est manifeste vis-à-vis des fonctions alcooliques faibles.

De même que l'hydrate d'antimonye  $\text{O} = \text{Sb} - \text{OH}$  se combine avec le tartrate acide de potassium pour donner un émétique d'antimoine dans lequel une des fonctions alcool de l'acide tartrique est éthérifiée par la fonction acide de l'hydrate d'antimonye, de même l'hydrate de bismuthyle fournit avec le tartrate acide de potassium un émétique de bismuth.

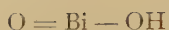


éther de l'hydrate de bismuthyle fonctionnant comme acide (Baudran, Thèse de doctorat ph. 1900).

Si nous laissons de côté les combinaisons normales dérivant de l'hydrate  $\text{Bi}(\text{OH})^3$  pour ne nous occuper que des combinaisons du bismuthyle, nous voyons que l'hydrate de ce radical  $(\text{O} = \text{Bi})\text{OH}$  existe avec un caractère tantôt basique tantôt acide.

Ces combinaisons dans lesquelles cet hydrate agit par son oxhydrile ne sont pas les seules qu'il puisse donner.

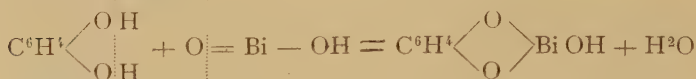
Nous nous sommes proposé de préparer et d'étudier une série de combinaisons dans lesquelles l'hydrate de bismuthyle perd son atome d'oxygène qui est remplacé par un reste divalent ;



l'oxhydrile restant intact.

Ces corps se préparent avec la plus grande facilité si l'on prend comme radicaux se substituant à l'oxygène des résidus phénoliques.

Un phénol diatomique  $\text{C}^6\text{H}_4(\text{OH})^2$  se combine avec l'hydrate de bismuthyle et donne le composé en question par perte d'une molécule d'eau.



Pour qu'une réaction semblable puisse avoir lieu il faut d'abord que le phénol possède au moins deux oxhydriles, une autre condition non moins nécessaire est que ces deux oxhydriles soient vis-à-vis l'un de l'autre en position ortho.

Les phénols qu'ils soient à fonction simple ou à fonction mixte tant qu'ils posséderont ces deux caractères se combineront facilement avec le bismuth en donnant des composés possédant tous la formule générale indiquée.

La constitution de ces composés : union par l'oxygène de l'hydrate de bismuthyle avec des résidus phénoliques autorise à les désigner du nom d'hydrates de bismuthyle-phénols.

L'idée première des combinaisons des phénols avec les hydrates métalliques est due à M. le professeur Jungfleisch.

Dans la théorie qu'il donne des émétiques (Bulletin Soc. Ch. tome XL p. 98) M. Jungfleisch fait voir que c'est par l'une des fonctions alcooliques de l'acide tartrique que l'oxyde métallique a opéré avec lui sa combinaison ; étendant la même théorie aux corps à fonction phénolique le même savant (Bulletin Soc. Chimique tome XL p 465 et tome XLI p 50) reconnaît que les phénols peuvent donner des combinaisons analogues aux émétiques, un hydrate métallique s'y combinant par la fonction phénol avec élimination d'une molécule d'eau.

Les composés que nous nous proposons d'étudier présentent cela de particulier que le bismuth est lié au phénol par deux oxyhydriles phénoliques.

#### COMBINAISONS DU BISMUTH AVEC LES PRINCIPAUX PHÉNOLS

La première condition nécessaire pour préparer ces composés est de posséder une combinaison soluble de bismuth que l'eau ne dissocie pas.

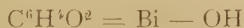
Nous avons fait usage soit de l'émétique de bismuth préparé selon la méthode de M. Baudran (loc. cit.) soit du dilactate de bismuth corps facilement cristallisable dont nous décrirons la préparation à la fin de ce travail.

#### COMBINAISONS DU BISMUTH AVEC LES DI-PHÉNOLS

Des trois di-phénols isomères dérivant de la benzine par une double substitution d'oxydriles à l'hydrogène, un seul, la pyrocatechine, possède ses deux oxyhydriles en position ortho, nous pourrions donc obtenir une combinaison de bismuthyle pyrocatechine, la résorcine et l'hydroquinone ne fourniront pas de combinaison analogue.

Outre la combinaison du bismuthyle avec la pyrocatechine, nous avons préparé les combinaisons du bismuthyle avec l'homopyrocatechine et avec l'acide protocatéchique qui possèdent aussi leurs deux oxyhydriles phénoliques en ortho.

#### *Hydrate de bismuthyle-pyrocatechine*



Lorsqu'on ajoute dans une dissolution de dilactate de bismuth une solution aqueuse de pyrocatechine, la liqueur

prend une coloration jaune, puis se trouble et laisse déposer le composé de bismuthyle-pyrocatéchine.

On dissout 40 grammes de dilactate de bismuth dans 150 à 200 grammes d'eau distillée, on porte la dissolution vers 60° et on l'additionne d'une solution aqueuse de pyrocatéchine ; après quelques minutes le précipité se forme et augmente rapidement.

On filtre après une heure de contact, le précipité est lavé abondamment à l'eau froide jusqu'à ce que les eaux de lavage ne possèdent plus la réaction acide, il est enfin desséché à l'étuve vers 60°.

*Composition.* — Soumis à l'analyse il a donné les résultats suivants :

|         | Calculé |                       |
|---------|---------|-----------------------|
|         | pour    |                       |
|         | Trouvé  | $C^6H^4O^2 = Bi - OH$ |
| C.....  | 13,7    | 14                    |
| H.....  | 1,05    | 1,1                   |
| Bi..... | 41      | 41,6                  |
|         |         | 42                    |

*Propriétés.* — L'hydrate de bismuthyle pyrocatéchine se présente sous la forme d'une poudre jaune citron, insoluble dans l'eau, l'alcool, le chloroforme et peu altérable à l'air.

L'acide sulfurique le décompose et donne du sulfate de bismuth, la pyrocatéchine est mise en liberté et peut être séparée par l'éther.

L'acide azotique le détruit avec violence surtout à chaud en donnant les produits d'oxydation de la pyrocatéchine ; l'acide sulfhydrique et les sulfures alcalins le colorent en noir en donnant du sulfure de bismuth.

Il se décompose par l'action de la chaleur, charbonne et brûle en laissant comme résidu de l'oxyde de bismuth.

Il se dissout dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide bromhydrique bouillants ; après refroidissement il se précipite

par addition d'eau de l'oxychlorure ou de l'oxybromure de bismuth.

Si l'on ajoute l'acide chlorhydrique dans la solution lactique du composé il se forme un chlorure de bismuthyle pyrocatéchine, la liqueur se décolore mais ce chlorure est peu stable, il suffit d'ajouter de l'eau pour voir le liquide reprendre la couleur jaune primitive.

*Constitution de l'hydrate de bismuthyle pyrocatéchine*

Nous avons supposé que dans la molécule de ce composé le bismuth était attaché d'une part à un oxhydrile, d'autre part à la pyrocatéchine par ses deux fonctions phénoliques, c'est ce qu'il nous faut démontrer.

La présence dans la molécule d'un oxhydrile attaché au bismuth est prouvée par ce fait que l'hydrate de bismuthyle pyrocatéchine se combine à l'acide chlorhydrique pour donner un chlorure peu stable décomposable par l'eau en régénérant l'hydrate,

Les faits que nous avons indiqués déjà prouvent que le bismuth sature bien ses deux autres valences par deux restes phénoliques.

En effet la résorcine et l'hydroquinone corps isomères de la pyrocatéchine et possédant comme elle deux oxhydriles phénoliques ne donnent pas de réaction avec le dilactate de bismuth.

Les phénols à un seul oxhydrile n'en fournissent pas davantage.

Parmi les phénols triatomiques le pyrogallol donne un composé avec le bismuth, la phloroglucine n'en fournit point.

L'acide gallique, le gallate de méthyle s'unissent bien au bismuth.

La condition pour que le composé bismuthyle-phénolique se forme est que le phénol possède deux oxhydriles et que ces

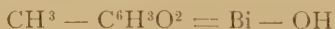
deux oxhydriles soient vis-à-vis l'un de l'autre en position ortho.

La présence et l'arrangement des deux oxhydriles jouant un rôle essentiel dans la réaction, il est naturel d'admettre que c'est bien par ces deux fonctions phénoliques que le bismuth s'attache à la pyrocatéchine et aux autres phénols.

Cette manière de voir est du reste prouvée par les conclusions de M. Causse (Thèse de Doctorat-ès-Sciences Paris 1898). M. Causse en opérant avec l'antimoine, corps dont les réactions se rapprochent beaucoup de celles du bismuth, a préparé des combinaisons antimonio-phénoliques avec les phénols possédant deux oxhydriles en position ortho ; il a obtenu plusieurs de ces combinaisons par une méthode analogue à celle que nous employons en faisant agir le phénol en dissolution sur l'émétique d'antimoine et il admet que ces combinaisons possèdent bien la constitution  $R = Sb - OH$  ; l'antimoine étant uni au phénol par ses deux oxhydriles.

Dans ces conditions nous croyons pouvoir adopter la même formule pour les combinaisons du bismuth.

*Hydrate de bismuthyle homopyrocatéchine*



L'homopyrocatéchine est l'homologue supérieur de la pyrocatéchine, elle possède comme elle deux oxhydriles en ortho, ses propriétés et son mode de préparation ont été récemment décrits par M. Cousin (Thèse de doctorat-ès-Sciences Paris 1897).

Ce corps donne facilement un composé avec le bismuth par son action sur l'émétique de bismuth ou sur le dilactate en dissolution.

On fait dissoudre 40 gr. de dilactate de bismuth dans 200 gr. d'eau, on tiédit et on ajoute une dissolution de 6 gr. 25

d'homopyrocatechine, il se forme immédiatement un abondant précipité jaune.

Ce précipité augmente rapidement par le refroidissement, on le sépare par filtration à la trompe du liquide qui le baigne, on le lave avec soin et on le dessèche à 60°.

*Composition.* — Le précipité desséché avec soin a donné à l'analyse :

|         | Trouvé | Calculé<br>pour<br>$C^7H^6O^2 = Bi - OH$ |
|---------|--------|------------------------------------------|
| C.....  | 10,2   | 16,8                                     |
| H.....  | 1,5    | 1,4                                      |
| Bi..... | 41     | 42                                       |

*Propriétés.* — L'hydrate de bismuthyle-homopyrocatechine se présente sous la forme d'une poudre jaune citron insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme.

Les acides sulfurique et chlorhydrique le dissolvent en régénérant l'homopyrocatechine et donnant un sel de bismuth, l'acide azotique le détruit, l'hydrogène sulfuré le colore en noir.

*Acide hydrobismuthyle-protocatechique*



L'acide protocatechique possède en plus de son carboxyle deux oxhydriles en position ortho, sa combinaison avec le bismuth s'opère aussi facilement que les précédentes. On dissout dans l'eau distillée l'émétique de bismuth et on y ajoute l'acide protocatechique également dissous dans l'eau distillée.

Il se forme un précipité cristallin qui augmente par le refroidissement, le précipité est recueilli, lavé avec soin et desséché à 60°.

*Composition.* — L'analyse nous a donné :

|         |        | Calculé<br>pour       |
|---------|--------|-----------------------|
|         | Trouvé | $C^7H^4O^4 = Bi - OH$ |
| C.....  | 12     | 12,6                  |
| H:..... | 0,8    | 0,75                  |
| Bi..... | 30,5   | 31,5                  |

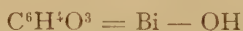
*Propriétés.* — Poudre jaune citron, insoluble dans les dissolvants neutres; décomposable par les acides forts avec formation d'un sel de bismuth et mise en liberté de l'acide protocatéchique, détruite avec énergie par l'acide azotique.

#### COMBINAISONS DU BISMUTH AVEC LES PHÉNOLS TRIATOMIQUES

Des trois phénols triatomiques isomères issus du benzène, deux : le pyrogallol et l'oxyhydroquinone possèdent deux oxhydriles en position ortho, nous avons étudié l'action du premier sur les sels de bismuth.

Nous avons également préparé les combinaisons avec le bismuth de l'acide gallique et du gallate de méthyle tous deux phénols triatomiques à fonction complexe.

#### *Hydrate de bismuthyle-pyrogallol*



Le pyrogallol précipite les sels métalliques en donnant des combinaisons qui ont été étudiées par Rosing (compte rendus de l'Ac. des Sciences t XLVI) et dont la composition est, d'après cet auteur, variable selon les conditions de l'expérience.

Nous avons pu préparer en nous plaçant dans les mêmes conditions que pour les phénols diatomiques la combinaison de bismuthyle-pyrogallol.

On dissout 40 grammes de dilactate de bismuth dans 200 grammes d'eau distillée chaude et on y ajoute une dissolution aqueuse également tiédie de 6 gr. 50 de pyrogallol.

Il se développe lentement d'abord, puis abondamment un précipité qui est recueilli, lavé avec soin et desséché à l'étuve à 60°.

*Composition :*

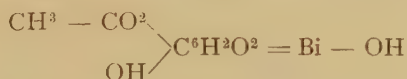
|          | Trouvé | Calculé<br>pour<br>C <sup>6</sup> H <sup>6</sup> O <sup>4</sup> Bi |
|----------|--------|--------------------------------------------------------------------|
| C .....  | 21     | 21,6                                                               |
| H .....  | 1,6    | 1,5                                                                |
| Bi ..... | 61,3   | 62,5                                                               |

*Propriétés.* — L'hydrate de bismuthyle pyrogallol forme une poudre cristalline jaune insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme, soluble en se décomposant dans les acides sulfurique, chlorhydrique, bromhydrique.

L'acide azotique le détruit en donnant entre autres produits de l'acide oxalique.

Les sulfures alcalins le colorent en noir, la chaleur le décompose en donnant un résidu d'oxyde jaune de bismuth.

*Hydrate de bismuthyle-gallate de méthyle*



Le gallate de méthyle est à la fois éther méthylique et phénol triatomique, il possède deux oxhydriles en ortho et par conséquent doit s'unir au bismuth comme le pyrogallol.

On dissout 40 grammes de dilactate de bismuth dans 200 grammes d'eau, d'autre part on effectue la dissolution de 10 grammes de gallate de méthyle dans de l'eau portée à l'ébullition, on mélange les deux dissolutions, il se produit un

abondant précipité jaune clair que l'on recueille sur un filtre qu'on lave longtemps à l'eau bouillante et qu'on dessèche à 60°.

Après dessiccation complète le produit a été soumis à l'analyse il a donné les résultats suivants :

*Composition :*

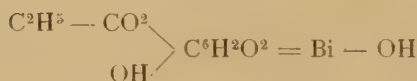
|          | Trouvé | Calculé<br>pour<br>C <sup>8</sup> H <sup>7</sup> O <sup>6</sup> Bi |
|----------|--------|--------------------------------------------------------------------|
| C.....   | 18,7   | 19,2                                                               |
| H.....   | 1,6    | 1,4                                                                |
| Bi ..... | 41,2   | 42                                                                 |

*Propriétés.* — Corps cristallin jaune clair insoluble dans les dissolvants neutres décomposé par les acides forts, détruit par l'acide azotique.

Traité par les acides dilués il se dissout en se décomposant ; par refroidissement la liqueur se prend en masse par suite de la cristallation du gallate de méthyle mis en liberté.

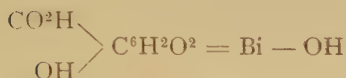
L'hydrate de bismuthyle gallate de méthyle est insoluble dans les dissolutions des bicarbonates alcalins.

*Hydrate de bismuthyle gallate d'éthyle*



Préparé avec le gallate d'éthyle obtenu par l'action du gaz chlorhydrique sur la solution d'acide gallique dans l'alcool ordinaire (Grimaux Bulletin Soc. Ch. : t. II).

Poudre jaune clair de composition et de propriétés analogues à celles du précédent.

*Acide hydro-bismuthyle-gallique*

Lorsqu'on additionne une solution aqueuse d'émétique ou de dilactate de bismuth d'une solution d'acide gallique, on obtient un précipité qui est une combinaison de bismuth et d'acide gallique analogue aux précédentes.

On dissout 40 grammes de dilactate de bismuth dans 200 grammes d'eau distillée, d'autre part on opère la dissolution de 9 grammes d'acide gallique dans 200 grammes d'eau à l'ébullition, on mélange les deux solutions chaudes, il se forme un précipité jaune qu'on laisse déposer, qu'on sépare par décantation du liquide surnageant et qu'on dessèche à l'étuve après l'avoir lavé longtemps à l'eau bouillante.

*Composition :*

|         | Trouvé | Calculé<br>pour<br>$\text{C}^7\text{H}^5\text{O}^6 \text{ Bi}$ |
|---------|--------|----------------------------------------------------------------|
| C.....  | 20,5   | 21                                                             |
| H.....  | 1,4    | 1,25                                                           |
| Bi..... | 51,5   | 52,5                                                           |

*Propriétés.* — Poudre jaune pâle insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme.

Les acides sulfurique et chlorhydrique la décomposent en donnant un liquide clair d'où cristallise par refroidissement l'acide gallique mis en liberté.

L'acide azotique l'attaque surtout à chaud avec dégagement de vapeurs nitreuses, l'hydrogène sulfuré et les sulfures alcalins lui donnent une coloration noire

La fonction acide de ce corps est manifestée par le fait qu'il se dissout dans une dissolution bouillante de bicarbonate de potassium en la colorant en jaune; le sel de potassium qui se forme dans ces conditions ne cristallise pas, mais ses dissolutions traitées avec précaution par les acides faibles précipitent l'hydrate acide régénéré.

Nous devons rapprocher de ce corps le composé jusqu'ici désigné du nom de gallate basique de bismuth ou dermatol; Fischer le prépare par l'action de l'acide gallique dissous sur la dissolution du nitrate de bismuth dans l'acide acétique.

M. Causse le prépare à l'état cristallin par l'action de l'acide gallique sur une solution de sous-nitrate de bismuth dans l'acide azotique additionnée de nitrate de potassium et d'acide acétique (Comptes rendus).

Ce corps considéré comme un sel basique de bismuth



et par M. Causse comme un sel éther dans lequel l'oxyde de bismuth serait combiné avec la fonction acide et les fonctions phéloniques de l'acide gallique nous paraît être identique au composé décrit précédemment et que nous avons désigné du nom d'acide hydrobismuthyle gallique.

Il possède les mêmes propriétés physiques, il se comporte vis-à-vis des réactifs de la même façon et surtout il se dissout dans la solution bouillante de bicarbonate de potassium en donnant une liqueur jaune qui régénère le dermatol par l'action des acides faibles.

Si nous rapprochons de ce fait la préparation d'un dérivé analogue par l'action du dilactate de bismuth sur l'acide gallique privé de sa fonction acide par éthérification avec l'alcool méthylique ou avec l'alcool éthylique et que nous avons précédemment décrite nous pouvons conclure que le dermatol ou gallate basique de bismuth est bien le corps que nous avons

étudié et désigné du nom d'acide hydrobismuthyle gallique.

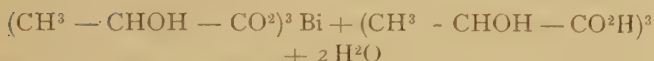
Sa formule de constitution est bien



montrant que la fonction acide est intacte.

Nous avons dans nos différentes expériences employé le dilactate de bismuth, nous croyons devoir donner ici la préparation et la composition de ce sel.

*Dilactate de bismuth*



On connaît plusieurs lactates de bismuth ; l'un  $(\text{C}^3\text{H}^3\text{O}^3)^4 \text{Bi}^2\text{O}$  se forme par la dissolution dans l'acide lactique du carbonate ou de l'hydrate de bismuth : il est en petites aiguilles microscopiques.

Un autre  $(\text{C}^3\text{H}^3\text{O}^3)^2 \text{Bi O}^2$  se forme lorsqu'on précipite une solution de lactate de sodium par l'azotate de bismuth.

D'autres sels de composition variable se forment quand on précipite la solution de lactate de baryum par le sulfate de bismuth.

Le composé dont il va être question qui est bien cristallisé et de composition bien définie se forme par l'action de l'acide lactique sur l'oxyde jaune de bismuth.

On étend 100 grammes d'acide lactique de 200 grammes d'eau, on porte à l'ébullition et on additionne le liquide bouillant d'oxyde jaune de bismuth tant qu'il s'en dissout. On filtre le liquide chaud et par refroidissement le sel cristallise.

(L'oxyde de bismuth employé doit être préparé en traitant

le sous-azotate par une solution alcaline étendue, sa couleur est jaune pâle).

Les cristaux du lactate sont séparés de l'eau mère, essorés à la trompe et desséchés à l'étuve.

*Composition* : Les cristaux soumis à l'analyse ont donné :

|         |        |                                            | Calculé<br>pour |
|---------|--------|--------------------------------------------|-----------------|
|         | Trouvé | $(C^3H^3O^3I^3 Bi + (C^3H^6O^3)^3 + 2H^2O$ |                 |
| C.....  | 14,5   | 14,10                                      | 14,4            |
| H.....  | 2,3    | 2,5                                        | 2,3             |
| Bi..... | 13,8   | 13,9                                       | 14              |

*Propriétés.* — Le dilactate de bismuth se présente en aiguilles incolores fines, très solubles dans l'eau froide peu solubles dans l'alcool. Soumis à l'action de la chaleur, il fond et se décompose en brûlant et donnant un résidu d'oxyde de bismuth.

Les acides sulfurique et chlorhydrique diluées produisent dans les dissolutions de dilactate de bismuth un précipité blanc.

Les iodures alcalins les colorent en rouge orangé ; l'hydrogène sulfuré et les sulfures alcalins y produisent un précipité noir.

*Conclusions.* — Nous formulerons nos conclusions à la suite de l'exposé de nos recherches concernant les combinaisons des phénols avec l'acide borique.

## II. — Combinaisons Boro-Phénoliques

Le bore est défini par ses combinaisons hologénées comme un élément trivalent. On connaît en effet le chlorure de bore  $B Cl^3$ , le bromure  $B Br^3$ , l'iodure  $B I^3$ , le fluorure  $B F^3$ .

Par la substitution de l'oxhydrile  $(OH)'$  à chaque atome d'hologène, on obtient l'hydrate normal  $B (OH)^3$  qui cristallise parfaitement et qui n'est autre que l'acide borique.

Chacun des composés du bore peut donner facilement l'acide borique par l'action simple de l'eau.



L'acide  $B (OH)^3$  est défini comme possédant trois fonctions acides par ses combinaisons avec les alcools ; on connaît l'éther triéthylborique  $(C^2H^5O)^3B$  dérivant de la substitution de trois radicaux alcooliques monovalents  $(C^2H^5)'$  à trois atomes d'hydrogène de l'acide borique.



Cependant lorsque pour transformer l'acide borique en sel alcalin, on cherche à combiner une molécule de ce corps dissous à trois molécules d'alcali pour obtenir un sel  $B (OM)^3$  on se heurte à une impossibilité.

L'acide borique en dissolution se manifeste non pas comme un acide tribasique, mais comme doué de valeurs basiques variables avec les conditions de l'expérience.

Les sels que l'on obtient renferment pour un atome de métal alcalin un nombre variable d'atomes de bore.

Le métaborate de potassium possède un atome de K pour un atome de bore, le borax possède un atome de sodium pour deux atomes de bore, etc.

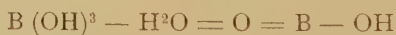
M. E. H. Farrington (Journal of. American Chem. Soc. 1896 p. 847) a constaté que 20 ecubes de solution à un gramme par litre d'acide borique dans l'eau absorbent pour colorer en rose la phtaléine du phénol un ecube de solution de soude déci normale, ce qui correspondrait à une combinaison renfermant 4 atomes de bore environ pour un atome de sodium.

Klein (Bulletin Soc. Chim. t XXIX p. 481) et Thomson (Berichte 1890 p. 839) ont montré qu'en présence de certains alcools polyatomiques, l'acidité de l'acide borique est exaltée et qu'alors il absorbe pour colorer en rose la phtaléine du phénol une molécule de soude pour une molécule de  $B(OH)^3$ .

Nous avons constaté que ce phénomène se produit également en présence de certains phénols polyatomiques à condition qu'ils possèdent deux oxhydriles en position ortho, et nous décrirons un certain nombre de combinaisons de l'acide borique avec ces phénols.

Pour expliquer la façon dont se comporte l'acide borique en solution vis-à-vis des alcalis on a été amené à admettre que les molécules d'acide borique peuvent se combiner des unes aux autres en perdant de l'eau et en formant des anhydrohydrates renfermant de moins en moins d'oxhydriles et partant possédant une acidité de plus en plus faible.

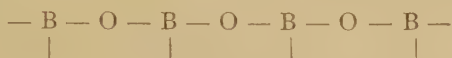
De ces anhydrohydrates un seul a été préparé avec une composition définie, c'est l'acide métaborique dérivant d'une première déshydratation portant toute entière sur une molécule de  $B(OH)^3$ .



Les autres anhydrohydrates ne sont connus que par leurs sels, il est possible que leur existence ne soit qu'hypothétique, on peut toutefois au point de vue théorique les admettre par analogie avec les anhydrosels qui leur correspondent.

En somme  $n$  molécules d'acide borique peuvent se combiner en formant une chaîne linéaire dans laquelle les  $n$  atomes de bore sont réunis les uns aux autres par  $n-1$  atomes

d'oxygène et ne posséderont plus chacun qu'une valence libre à l'exception des deux atomes extrêmes qui en posséderont deux.



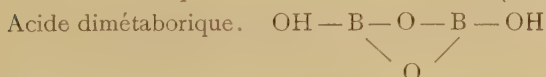
Si les  $n + 2$  valences libres sont satisfaites par des oxydrides, le composé envisagé possédera pour  $n$  atomes de bore  $n + 2$  fonctions acides.

Mais il peut arriver que les valences soient satisfaites par de l'oxygène réunissant deux atomes de bore, la valeur acide du composé sera d'autant diminuée.

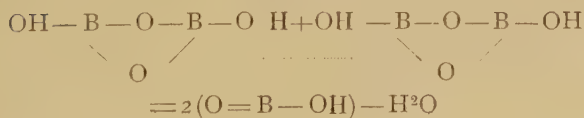
L'anhydrohydrate  $B^4O^7H^2$  qui correspond au borax et qui est bibasique aurait pour formule de constitution :



On peut expliquer sa formation par déshydratations successives :



Acide correspondant au borax :



En somme, cette formation d'anhydrosels résulte de la polyvalence du bore.

Si dans la molécule d'acide métaborique  $O = B - OH$  nous substituons à l'atome d'oxygène un radical divalent quelconque de manière à former un composé  $R = B - OH$ , il est évident que nous supprimons du coup la formation d'acide dimétaborique et les déshydratations ultérieures; le composé  $R = B - OH$  ne peut plus s'unir à lui-même et devra manifester un caractère franchement mono-acide.

En résumé, si, dans une solution d'acide borique, nous introduisons un corps susceptible de s'unir à lui par deux des valences du bore en donnant le dérivé  $R = B - OH$ , nous devons avoir fixé ainsi la fonction mono-acide; une molécule d'acide borique devra être saturée par une molécule d'alcali pour donner le sel défini et stable.



Nous démontrerons que les diphénols qui possèdent leurs oxhydriles en position ortho s'unissent à l'acide borique par leurs fonctions phénoliques en saturant deux valences du bore, la troisième étant saturée par l'oxhydrile.



L'acide borique en présence de ces corps manifeste nettement et invariablement sa fonction acide monobasique.

Telle est l'explication que nous croyons pouvoir donner de ce fait que certains diphénols communiquent à l'acide borique une fonction franchement mono-acide; il est probable qu'une combinaison analogue se forme avec les alcools polyatomiques qui produisent un résultat semblable.

## COMBINAISON DE L'ACIDE BORIQUE AVEC LA PYROCATÉCHINE

Des trois diphénoles isomères à fonction simple dérivant du benzène, la pyrocatechine est le seul qui possède ses deux oxhydriles en position ortho, seule elle se combine à l'acide borique pour donner l'hydrate d'un radical  $(C^6H^4O^2)B'$  monovalent possédant une fonction acide.

La résorcine et l'hydroquinone ne fournissent pas de réaction analogue.

*Acide pyrocatechine-borique :*

La combinaison de l'acide borique avec la pyrocatechine est des plus faciles à réaliser.

Si dans une solution renfermant un poids connu de cet acide nous ajoutons une solution aqueuse de pyrocatechine nous observons les faits suivants :

1° La liqueur qui possédait une réaction faible au tournesol bleu le rougit maintenant énergiquement alors que la solution de pyrocatechine ajoutée est neutre à ce réactif ;

2° La solution d'acide borique pas plus que la solution de pyrocatechine ne décomposait à froid le bicarbonate de sodium, leur mélange agit énergiquement sur ce sel en dégageant du gaz carbonique ;

3° La solution d'acide borique additionnée de phtaléine du phénol rougissait après l'addition de faibles quantités d'une solution titrée de soude et la réaction était peu nette ; maintenant, la réaction s'est affirmée, il faut une molécule de  $Na OH$  pour saturer une molécule d'acide borique.

Nous avons cherché à déterminer quelles étaient les pro-

portions respectives de pyrocatéchine et d'acide borique nécessaires pour produire ces effets.

Pour cela nous avons dissous dans 10 c cubes d'eau une molécule, soit 0 gr. 62 d'acide borique cristallisé, et nous avons neutralisé la liqueur par la solution normale de soude après l'avoir successivement additionnée de quantités variables de pyrocatéchine.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

| Acide Borique | Pyrocatéchine | C Cubes de soude normale |
|---------------|---------------|--------------------------|
| 0,62          | 0,55          | 6                        |
| 0,62          | 1,10          | 10                       |
| 0,62          | 1,60          | 10                       |
| 0,62          | 2,20          | 10                       |

Les chiffres indiqués au tableau font voir que l'effet est produit lorsque la molécule d'acide borique est additionnée d'une molécule de pyrocatéchine, une plus grande quantité de ce dernier corps n'augmente pas le résultat.

Nous avons été amené à penser qu'il s'opérait dans ce cas une combinaison entre ces deux molécules et que la réaction pouvait être représentée par l'équation.



En réalité, l'acide  $\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^2 = \text{B} - \text{OH}$  ne se produit pas en solution aqueuse, la réaction ci-dessus n'est vraie qu'autant qu'il intervient un alcali ou un corps susceptible de fournir un sel de l'acide pyrocatéchine borique ; l'acide borique et la pyrocatéchine ne se combinent en dissolution qu'autant que le composé formé peut saturer sa fonction acide.

La solution renfermant ces deux corps ne contient donc pas l'acide  $\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^2 = \text{B} - \text{OH}$  ; l'acide borique et le diphénol restent séparés, mais si l'on ajoute un alcali ou un carbonate alcalin, la combinaison a lieu et elle fournit le sel correspondant.

Ce fait est prouvé par les expériences suivantes :

1° Si l'on prépare une solution renfermant molécules égales de pyrocatechine et d'acide borique et qu'on l'évapore à basse température, on voit d'abord se précipiter l'acide borique moins soluble, la pyrocatechine cristallise lorsque l'évaporation est plus avancée; on obtient en fin de compte un mélange de cristaux dans lequel au microscope on peut aisément reconnaître les paillettes d'acide borique et les prismes de pyrocatechine; le mélange traité par l'éther lui cède la pyrocatechine, l'acide borique étant peu soluble dans ce dissolvant;

2° La solution précédente étant agitée avec de l'éther lui cède la presque totalité de la pyrocatechine, l'acide borique restant seul en dissolution dans l'eau;

3° Si l'on dissout séparément 0 gr. 62 d'acide borique dans l'eau et 1 gr. 10 de pyrocatechine dans l'éther que l'on agite ensemble les deux solutions, puis, que l'on sépare la solution aqueuse et que l'on cherche à la titrer, on trouve qu'elle est loin de posséder son acidité normale, il faut pour la saturer la même quantité de soude que si l'on agit sans intervention de pyrocatechine, la solution étherée laisse déposer le phénol par évaporation, les deux solutions ont été sans effet l'une sur l'autre;

4° Si l'on répète la même expérience, mais après avoir additionné la solution boriquée de la quantité de soude qui correspond à une fonction acide (soit 10 c cubes de sol. normale), puis une goutte de phtaléine du phénol qui colore énergiquement le mélange, l'agitation avec la solution étherée de pyrocatechine a pour effet de décolorer la solution boriquée, l'éther évaporé ne renferme plus de phénol, ce corps que l'acide borique seul n'enlevait pas à l'éther a été enlevé par l'acide borique additionné d'alcali.

*Pyrocatechine borate de potassium*

Ce sel se forme toutes les fois que l'on ajoute de la potasse ou un sel de potassium à acide faible dans une dissolution renfermant de l'acide borique et de la pyrocatechine.

Pour le préparer, on dissout dans 200 grammes d'eau distillée 12 gr. 40 d'acide borique et 22 gr. de pyrocatechine, on porte à l'ébullition et on sature exactement par 14 gr. de carbonate de potassium également dissous.

Il s'opère un abondant dégagement de gaz carbonique et il se forme un précipité qui se dépose par le refroidissement.

Le précipité est séparé du liquide qui le baigne, essoré à la trompe, lavé avec une petite quantité d'eau, puis avec de l'alcool à 95°.

Il est enfin desséché à l'étuve à 60°.

*Composition.* — Soumis à l'analyse, il nous a donné les résultats suivants :

|        |        | Calculé<br>pour                                         |
|--------|--------|---------------------------------------------------------|
|        | Trouvé | $\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^2 = \text{B} - \text{OK}$ |
| C..... | 26,6   | 27                                                      |
| H..... | 1,6    | 1,5                                                     |
| B..... | 19     | 19,8                                                    |
| K..... | 69,5   | 70,2                                                    |

*Propriétés.* — Le pyrocatechine borate de potassium se présente sous la forme de petites paillettes blanches et brillantes presque insolubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Il se dissout dans 50 fois son poids d'eau bouillante, l'acide

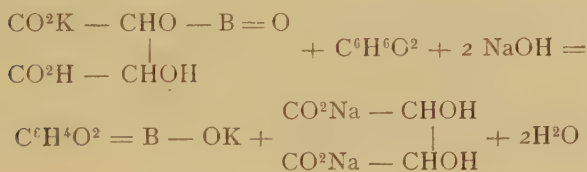
azotique le décompose énergiquement à froid avec dégagement de vapeurs nitreuses et production d'acide oxalique.

Les acides forts le dissolvent en le décomposant, il se forme un sel de potassium de l'acide employé et l'acide borique et la pyrocatéchine sont mis en liberté, on les caractérise soit par l'éther, soit par la forme de leurs cristaux après évaporation.

Les acides faibles, tels que l'acide acétique, l'acide oxalique, sont sans action.

Le pyrocatéchine borate de potassium se forme encore lorsqu'on traite l'émétique borique par une solution aqueuse de pyrocatéchine et que l'on sature la liqueur par la soude ou un autre alcali ; la pyrocatéchine décompose l'émétique borique en donnant avec l'acide borique et la potasse du tartrate, le pyrocatéchine borate de potassium qui se précipite ; on constate en effet qu'il faut deux molécules de soude pour saturer l'acide borique mis en liberté.

L'émétique borique ne possède qu'une fonction acide, sa molécule est saturée par une molécule de soude, mais après l'addition de pyrocatéchine en quantité suffisante, la solution est redevenue acide et il faut pour la saturer une nouvelle molécule de soude :



*Pyrocatéchine borate d'ammonium*



Il se forme par l'action de l'ammoniaque ou du carbonate d'ammonium sur la solution d'acide borique et de pyrocatéchine.

On dissout 12 gr. 40 d'acide borique cristallisé dans 100 gr. d'eau bouillante, on ajoute 22 gr. de pyrocatechine et on sature exactement par une solution aqueuse de carbonate d'ammonium.

Il se forme dès à chaud un précipité qui se dépose abondamment par le refroidissement.

Le précipité est essoré à la trompe, lavé à l'alcool à 95° en petite quantité et desséché à l'étuve.

*Composition :*

|           |        | Calculé<br>pour  |
|-----------|--------|------------------|
|           | Trouvé | $C^6H^8O^3B\ Az$ |
| C .....,  | 20     | 20,6             |
| H .....,  | 2,5    | 2,3              |
| B .....,  | 2,8    | 3,1              |
| Az ....., | 3,8    | 4                |

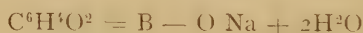
*Propriétés.* — Paillettes blanches peu solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool, insolubles dans les autres dissolvants.

La lumière les colore peu à peu.

Les acides forts décomposent ce corps en donnant de l'acide borique, de la pyrocatechine et un sel d'ammonium.

L'acide nitrique le détruit à froid avec énergie ; les acides faibles sont sans action ; calciné il noircit et brûle en donnant un résidu d'anhydride borique.

*Pyrocatechine borate de Sodium*



Ce sel se distingue des précédents par sa solubilité beaucoup plus grande.

Pour le préparer, on dissout dans 100 gr. d'eau distillée

12 gr. 40 d'acide borique et 22 gr. de pyrocatechine ; dans la solution portée à l'ébullition on ajoute 28 gr. de carbonate de sodium ; lorsque l'effervescence est calmée, on filtre et on laisse refroidir ; le sel cristallise, les cristaux sont essorés et lavés à l'alcool, puis séchés à 60°.

*Composition :*

|          |        | Calculé<br>pour                |
|----------|--------|--------------------------------|
|          | Trouvé | $C^6H^4O^2 = B - O Na + 2H^2O$ |
| C. ....  | 17     | 18                             |
| H. ....  | 2,5    | 2                              |
| B. ....  | 3      | 2,75                           |
| Na. .... | 5,8    | 5,75                           |

*Propriétés.* — Lamelles transparentes incolores mais se colorant facilement à la lumière, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

Les réactifs produisent les mêmes effets que sur les précédents.

Les solutions précipitent les sels de potassium et d'ammonium en donnant le pyrocatechine borate correspondant.

En dissolution, le sel se décompose légèrement avec mise en liberté de pyrocatechine, la liqueur devient alcaline.

ACTION DE L'ACIDE BORIQUE SUR LA RÉSORCINE  
ET SUR L'HYDROQUINONE

Si l'on remplace la pyrocatechine par la résorcine ou l'hydroquinone dans les réactions ci-dessus indiquées, on n'obtient pas de résultat, ces deux phénols ne se combinent pas à l'acide borique.

On peut facilement le constater de la manière suivante :

On place dans trois verres quelques cubes de solution de borax additionnée de phtaléine du phénol et, par suite, colo-

rée en rose, dans le premier verre, on ajoute quelques parcelles de pyrocatéchine, dans le second de la résorcine, dans le troisième de l'hydroquinone, le liquide se décolore nettement dans le premier verre, il reste coloré dans les deux autres.

#### CONSTITUTION DES PYROCATÉCHINE BORATES

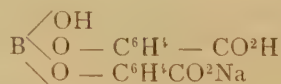
Les combinaisons que nous venons d'étudier possèdent évidemment un oxhydrile dont l'hydrogène a été remplacé par un métal ; cet oxhydrile ne peut être attaché qu'à l'atome de bore ; il nous reste à prouver pour justifier la formule que nous avons admise que le bore est bien attaché à la pyrocatéchine par ses deux fonctions phénoliques.

1° Le nombre et l'arrangement des oxhydriles phénoliques jouent un rôle essentiel dans ces combinaisons ; elles n'ont pas lieu avec les phénols dont les oxhydriles sont en position autre que l'ortho ; outre les combinaisons précitées, nous en décrirons d'autres dans lesquelles la pyrocatéchine est remplacée par son homologue supérieur, nous ferons voir que le pyrogallol, l'acide gallique paraissent donner aussi des combinaisons, ces corps sont aussi des phénols à deux oxhydriles en ortho.

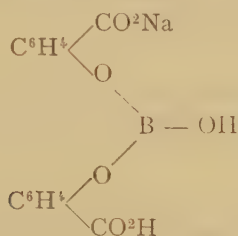
Il est naturel d'admettre que c'est bien par ces deux oxhydriles que se fait la liaison ;

2° On a décrit (Jahn J. der pharm. von Elsass Lothringen) le sel de sodium d'un acide borodisalicylique qui provient de l'union de l'acide borique avec deux fonctions phénoliques.

Jahn admet pour la constitution de ce sel la formule suivante :

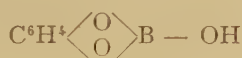


ou ce qui revient au même



formule identiquement semblable à celle que nous proposons à cela près que les deux molécules d'acide salicylique en dehors de leurs deux fonctions phénoliques possèdent deux fonctions acides.

La pyrocatéchine possédant dans une seule molécule les deux fonctions phénoliques pourra donc donner le composé :



dont les propriétés et le mode de formation sont analogues à ceux de l'acide borodisalicylique ;

3° Ce mode de combinaison des di-phénols avec les éléments trivalents n'est pas spécial aux composés du bore. M. Causse a décrit et étudié des combinaisons analogues avec l'antimoine (Thèse de Paris 1898) ; nous avons préparé des combinaisons identiques avec le bismuth et nous les avons étudiées dans la première partie de ce travail.

#### COMBINAISON DE L'ACIDE BORIQUE AVEC L'HOMOPYROCATÉCHINE

L'homopyrocatéchine, homologue supérieur de la pyrocatéchine et diphenol, possède ses deux oxhydriles en ortho, elle doit se combiner à l'acide borique.

Une solution de ce corps produit sur les solutions boriquées

les effets précédemment décrits : affirmation de la fonction acide en présence des alcalis.

*Homopyrocatechine borate de potassium*



On prépare ce sel en dissolvant dans 100 gr. d'eau 6 gr. 20 d'acide borique cristallisé et 12 gr. 40 d'homopyrocatechine, à l'ébullition on sature exactement par 7 gr. de carbonate de potassium préalablement dissous.

Le sel se précipite sous la forme d'une poudre blanche qu'on sépare par décantation et qu'on lave à l'eau. On dessèche à 50°.

*Composition :*

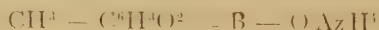
|        | Trouvé | Calculé<br>pour<br>$\text{CH}^3 - \text{C}^6\text{H}^3\text{O}^2 = \text{B} - \text{OK}$ |
|--------|--------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| C..... | 22,8   | 23,3                                                                                     |
| H..... | 1,8    | 1,65                                                                                     |
| B..... | 3,2    | 3                                                                                        |
| K..... | 10     | 10,8                                                                                     |

*Propriétés.* = Poudre cristalline blanche insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther.

Décomposée par les acides forts, détruite par l'acide azotique avec formation de composés nitrés.

Soumise à l'action de la chaleur, elle charbonne, brûle et laisse un résidu de carbonate de potassium et d'anhydride borique.

*Homopyrocatechine borate d'Ammonium*



Il se prépare par l'action du carbonate d'ammonium sur la

solution d'acide borique et d'homopyrocatechine.

Poudre cristalline blanche peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Les réactifs la décomposent comme le sel précédent ; la calcination laisse un résidu d'anhydride borique.

#### COMBINAISON DE L'ACIDE BORIQUE AVEC LE PYROGALLOL

Le pyrogallol phénol triatomique possède deux oxhydriles en position ortho ; la phloroglucine, autre phénol triatomique isomère du précédent possède ses trois oxhydriles en méta, il en résulte que le premier doit se combiner à l'acide borique dans les mêmes conditions que la pyrocatechine et que le second ne doit pas donner de réaction.

C'est ce que l'expérience justifie.

Si dans une solution renfermant un poids donné d'acide borique on ajoute molécules égales de pyrogallol, on observe que la saturation de la fonction acide exige un volume de solution alcaline tel qu'il corresponde à une molécule d'alcali pour une molécule d'acide borique.

La combinaison qui se forme est évidemment analogue à celle qui a lieu avec la pyrocatechine ; elle a lieu dans les mêmes conditions ; on peut répéter sur les solutions de pyrogallol et d'acide borique les expériences que nous avons déjà décrites.

#### COMBINAISON AVEC L'ACIDE GALLIQUE

L'acide gallique fournit avec l'acide borique des réactions identiques à celles des autres di-phénols cités ; il le rend nettement mono-acide.

Les sels formés par l'acide pyrogallol borique et l'acide gallo borique sont difficiles à isoler. Nous nous proposons de continuer leur étude afin d'arriver à les préparer cristallisés.

## CONCLUSIONS

### *I. — En ce qui concerne les combinaisons du bismuth*

1° Nous avons montré que le bismuth, élément trivalent, peut se combiner avec certains radicaux divalents d'une part, la troisième valence étant saturée par un oxhydrile à caractère basique, ces combinaisons paraissent dériver de l'hydrate bismutheux  $O = Bi - OH$  dont l'atome d'oxygène serait remplacé par le radical divalent ;

2° Que ces radicaux divalents qui se combinent au bismuth sont constitués par des restes provenant de corps à fonction phénol diatomique et que la condition nécessaire est que les deux oxhydriles phénoliques soient vis-à-vis l'un de l'autre en position ortho ;

3° Nous avons montré en effet que les phénols plurivalents pour lesquels cette condition n'est pas réalisée ne fournissent pas de résultat semblable ;

4° Nous avons préparé et décrit la série des combinaisons du bismuth avec les diphénoles les mieux connus : pyrocatéchine, homopyrocatéchine, acide protocatéchique, et avec des phénols d'atonicité plus élevée : pyrogallol, acide gallique et dérivés ;

5° Nous avons montré que l'acide gallique donne une combinaison analogue à celle fournie par les autres phénols et dans laquelle le carboxyle n'est pas atteint.

Ce fait a été prouvé par ce que le composé se dissout sans se décomposer dans les bicarbonates alcalins et que le gallate de méthyle dont le carboxyle est saturé fournit la même réaction que l'acide gallique.

Il en résulte que le dermatol désigné du nom de gallate basique de bismuth doit être envisagé comme un hydrate acide bismuthyle gallique.

*II. — En ce qui concerne les combinaisons du bore*

1° Nous avons prouvé que le bore, également trivalent, peut se combiner facilement à des restes divalents d'une part, d'autre part à un oxhydrile à caractère acide ;

2° Que la combinaison a lieu avec la plus grande facilité lorsque les restes divalents proviennent de phénols polyatomiques possédant deux oxhydriles en ortho, mais que ceux qui ne possèdent pas ce caractère ne fournissent pas de réaction ;

3° Nous avons établi que c'est grâce à cette combinaison que certains diphénols ajoutés à la dissolution d'acide borique en exaltent la fonction acide vis-à-vis des solutions alcalines ;

4° Nous avons décrit et préparé les combinaisons du bore avec les plus importants des phénols plurivalents possédant deux oxhydriles en ortho.

Vu : bon à imprimer,

*Le Président de la Thèse,*

E. JUNGFLEISCH.

Vu : Le Directeur de l'Ecole,

*Pour le Directeur, l'Assesseur suppléant,*

H. MOISSAN.

Vu et permis d'imprimer :

*Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris.*

GRÉARD.









